

# 中華民國專利公報 [19] [12]

[11]公告編號：467942

[44]中華民國 90年(2001) 12月11日  
發明

全 3 頁

[51] Int.Cl<sup>07</sup> : C08L9/00

[54]名稱：聚丁二烯組成物

[21]申請案號：087117871

[22]申請日期：中華民國 87年(1998) 10月28日

[30]優先權：[31]9-298155

[32]1997/10/30

[33]日本

[72]發明人：

木村健治

日本

[71]申請人：

住友化學工業股份有限公司

日本

[74]代理人：林志剛 先生

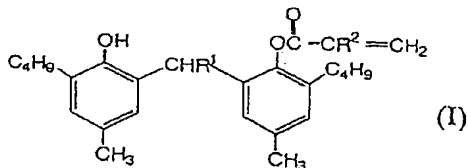
1

[57]申請專利範圍：

1.一種聚丁二烯組成物，其包含

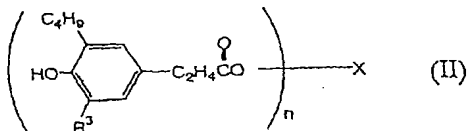
(A)聚丁二烯；

(B)0.005至1.5重量份(以100重量份聚丁二烯為基準)之一種下式表示之苯酚抗氧化劑，其具有丙烯酸酯基；



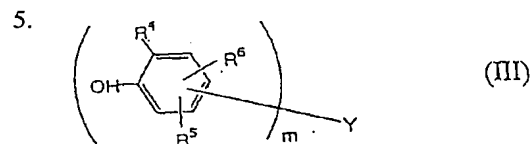
其中R<sup>1</sup>與R<sup>2</sup>相同或不同，其係氫原子或甲基；以及

(C)0.01至1.5重量份(以100重量份聚丁二烯為基準)之不具丙烯酸酯基之特定苯酚抗氧化劑，其選自下式(II)表示之化合物及下式(III)表示之化合物；



2

其中R<sup>3</sup>係具有1-8個碳原子之烷基，n係1-4整數，x係具有1-18個碳原子之n價醇殘基，其可選擇性具有雜原子及/或環基，

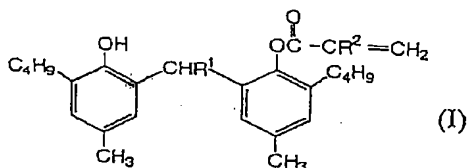


5. 其中R<sup>4</sup>係具有1-8個碳原子之烷基，R<sup>5</sup>與R<sup>6</sup>相同或不同，是為氫原子或具有1-18個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子，m係1-3之整數，Y係一個m價基團，當m為1時，Y係氫原子或具有1-18個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子，當m為2時，Y係硫原子、氧原子或具有1-4個碳原子之亞烷基，當m為3時，y係1, 3,5- 三甲基苯-2,4,6- 三伸甲基。

20. 2.如申請專利範圍第1項之聚丁二烯組成

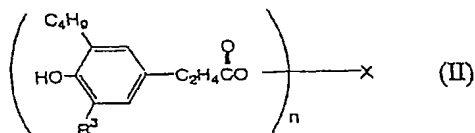
物，其中式(II)中之X為十八醇、3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥基乙基)-2,4,8,10-四噁螺「5,5」十一烷、或季戊四醇之殘基。

- 3.如申請專利範圍第1項之聚丁二烯組合物，其中該凝具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑的分子量為220或以上。
- 4.如申請專利範圍第1項之聚丁二烯組合物，其中該不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑係選自下列各者：丙酸3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)正十八酯、3,9-雙(2-(3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四噁螺「5,5」十一烯，四(伸甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸)甲烷、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,2'-伸甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-伸甲基雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)與2,4-雙((辛基硫代)甲基)-鄰甲酚。
- 5.如申請專利範圍第1項之聚丁二烯組合物，其中以式(I)表示之苯酚抗氧化劑用量範圍自0.005至1.5重量份數，不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑用量範圍自0.01至1.5重量份數，其係以聚丁二烯為100重量份數計。
- 6.一種安定聚丁二烯之方法，其包含摻合(B)以下式表示且具有丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑：



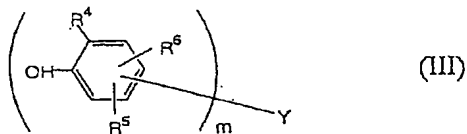
其中R<sup>1</sup>與R<sup>2</sup>相同或不同，其係氫原子或甲基；以及  
(C)不具丙烯酸酯基之特定苯酚抗氧化劑，其選自下式(II)表示之化合物及下式(III)表示之化合物：

(2)



5. 其中R<sup>3</sup>係具有1-8個碳原子之烷基，n係1-4整數，x係具有1-18個碳原子之n價醇殘基，其中選擇性具有雜原子及/或環基，

10.



15. 其中R<sup>4</sup>係具有1-8個碳原子之烷基，R<sup>5</sup>與R<sup>6</sup>相同或不同，是為氫原子或具有1-18個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子，m係1-3之整數，Y係一個m價基團，當m為1時，Y係氫原子或具有1-18個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子，當m為2時，Y係硫原子，氧原子或具有1-4個碳原子之亞烷基，當m為3時，y係1,3,5-三甲基苯-2,4,6-三伸甲基。
20. 7.如申請專利範圍第6項安定聚丁二烯之方法，其中該不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑的分子量為220以下。
25. 8.如申請專利範圍第6項安定聚丁二烯之方法，其中不具丙烯酸酯基之苯酚係至少一種選自包括丙酸3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)正十八酯、3,9-雙(2-(3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苯基)丙醯氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四噁螺「5,5」十一烯、四「伸甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸)甲烷、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,2'-伸甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-伸甲基雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)與2,4-雙((辛基硫代)甲基)-鄰甲酚
- 30.
- 35.
- 40.

(3)

5

之化合物。

9.如申請專利範圍第6項安定聚丁二烯之方法，其中以式(I)表示之苯酚抗氧化劑用量範圍自0.005至1.5重量份數，

6

不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑用量範圍自0.01至1.5重量份數，其係以聚丁二烯為100重量份數計。

**PATENT BULLETIN OF REPUBLIC OF CHINA**  
**(TRANSLATION)**

Patent No.: 467942

Date: 11 December 2001

Invention

Pages: 3

Int. Cl.<sup>7</sup> : C08L9/00

---

Title of Invention: Polybutadiene composition

Application No.: 087117871

Filing Date: 28 October 1998

Priority: JP 9-298155

1997/10/30

Japan

Inventors: KIMURA KENJI

Japan

Applicant: SUMITOMO CHEMICAL CO. LTD.

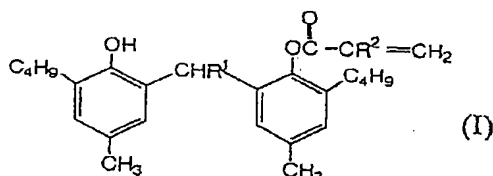
Japan

Attorney, Agent, or Firm: Chi-Kan Lin

Claims:

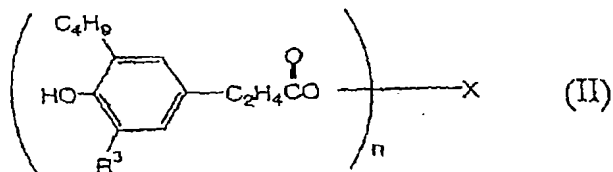
1. A polybutadiene composition, comprising (A) polybutadiene;

(B) a phenolic antioxidant with an acrylate group within a range of 0.005 to 1.5 weight parts (on the basis of 100 weight parts of polybutadiene), which is represented by the following general formula:

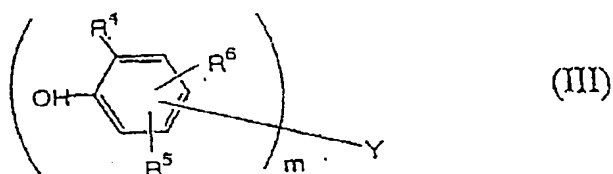


wherein R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup>, which are the same as or different from each other, are a hydrogen atom or a methyl group; and

(C) a phenolic antioxidant without acrylate group within a range of 0.01 to 1.5 weight parts (on the basis of 100 weight parts of polybutadiene), selected from compounds represented by the following general formula (II):

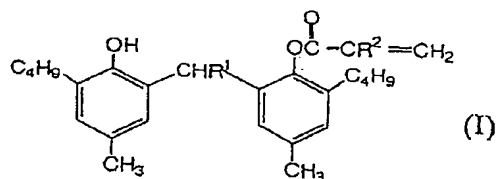


wherein R<sup>3</sup> is a alkyl group having 1-8 carbon atoms, n is a whole number from 1 to 4, X is a n-valence alcohol residue having 1-18 carbon atoms which can exhibit an heteroatom and/or a cyclic residue if necessary, and compounds represented by the following general formula (III):



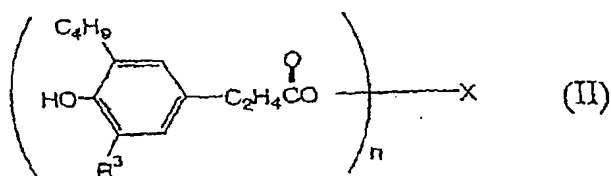
wherein  $R^4$  is a alkyl group having 1-8 carbon atoms,  $R^5$  and  $R^6$ , which are the same or various from each other, are a hydrogen atom or an alkyl group having 1-18 carbon atoms which can exhibit a heteroatom if necessary,  $m$  is a whole number from 1 to 3, and  $Y$  is a  $m$ -valence group; if  $m$  is 1,  $Y$  is a hydrogen atom or an alkyl group having 1-18 carbon atoms which can exhibit an heteroatom if necessary; if  $m$  is 2,  $Y$  is a sulfur atom, oxygen atom or a ylide having 1-4 carbon atoms; and if  $m$  is 3,  $Y$  is 1,3,5-trimethylbenzo-2,4,6-trimethylene group.

2. The polybutadiene composition according to claim 1, wherein  $X$  in the formula (II) is octadecanol, 3,9-bis(1,1-dimethyl-2-hydroxyethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecane, or pentaerythritol residue.
3. The polybutadiene composition according to claim 1, wherein the molecular weight of the phenolic antioxidant without acrylate group is 220 or more.
4. The polybutadiene composition according to claim 1, wherein the phenolic antioxidant without acrylate group is selected from *n*-octadecyl-3-(3,5-sec-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 3,9-bis(2-(3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy)-1,1-dimethylethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecene, tetrakis(methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionato)methane, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-methylene-bis(4-ethyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-thio-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol) and 2,4-bis((octylthio)methyl)-*o*-cresol.
5. The polybutadiene composition according to claim 1, wherein the amount of the phenolic antioxidant shown by formula (I) is within the range of 0.005 to 1.5 weight parts, and the amount of the phenolic antioxidant without acrylate group is within the range of 0.01 to 1.5 weight parts, on the basis of 100 weight parts of polybutadiene.
6. A method for stabilizing polybutadiene comprising the step of blending (B) a phenolic antioxidant with an acrylate group, which is represented by the following general formula:

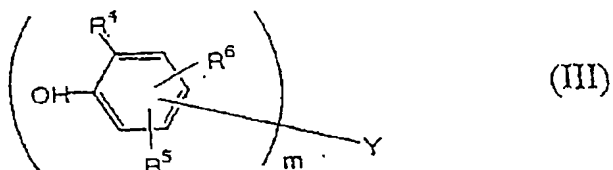


wherein  $R^1$  and  $R^2$ , which are the same as or different from each other, are a hydrogen atom or a methyl group; and

(C) a phenolic antioxidant without acrylate group, which is selected from compounds represented by the following general formula (II):



wherein  $R^3$  is a alkyl group having 1-8 carbon atoms,  $n$  is a whole number from 1 to 4,  $X$  is a  $n$ -valence alcohol residue having 1-18 carbon atoms which can exhibit an heteroatom and/or a cyclic residue if necessary, and compounds represented by the following general formula (III):



wherein  $R^4$  is a alkyl group having 1-8 carbon atoms,  $R^5$  and  $R^6$ , which are the same as or different from each other, are a hydrogen atom or an alkyl group having 1-18 carbon atoms which can exhibit a heteroatom if necessary,  $m$  is a whole number from 1 to 3, and  $Y$  is a  $m$ -valence group; if  $m$  is 1,  $Y$  is a hydrogen atom or an alkyl group having 1-18 carbon atoms which can exhibit an heteroatom if necessary; if  $m$  is 2,  $Y$  is a sulfur atom, oxygen atom or a ylide having 1-4 carbon atoms; and if  $m$  is 3,  $Y$  is 1,3,5-trimethylbenzo-2,4,6-trimethylene group.

7. The method according to claim 6, wherein the molecular weight of the phenolic antioxidant without acrylate group is 220 or more.
8. The method according to claim 6, wherein the phenolic antioxidant without acrylate group is selected from  $n$ -octadecyl-3-(3,5-sec-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionate, 3,9-bis(2-(3-(3-tert-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionyloxy)-1,1-dimethylethyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5,5]undecene, tetrakis(methylene(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propionato)methane, 2,6-di-tert-butyl-4-methylphenol, 2,2'-methylene-bis(4-methyl-6-tert-butylphenol), 2,2'-methylene-bis(4-ethyl-6-tert-butylphenol), 4,4'-thio-bis(3-methyl-6-tert-butylphenol) and 2,4-bis((octylthio)methyl)-o-cresol.
9. The method according to claim 6, wherein the amount of the phenolic antioxidant shown by formula (I) is within the range of 0.005 to 1.5 weight parts, and the amount of the phenolic antioxidant without acrylate group is within the range of 0.01 to 1.5 weight parts, on the basis of 100 weight parts of polybutadiene.

## Polybutadiene composition

**Publication number:** TW467942 (B)

**Publication date:** 2001-12-11

**Inventor(s):** KIMURA KENJI [JP]

**Applicant(s):** SUMITOMO CHEMICAL CO [JP]

**Classification:**


- **international:** C08K5/134; C09K15/08; C08K5/00; C09K15/00; (IPC1-7): C08L9/00

- **European:** C08K5/134; C09K15/08

**Application number:** TW19980117871 19981028

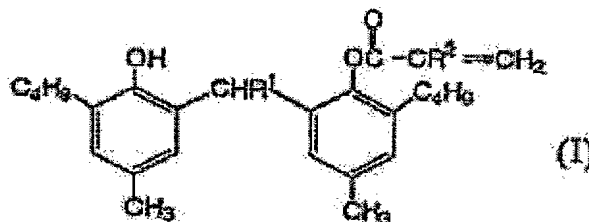
**Priority number(s):** JP19970298155 19971030

**Also published as:**

 DE19849943 (A1)

### Abstract of TW 467942 (B)

A polybutadiene composition which comprises polybutadiene, a phenolic antioxidant having an acrylate group represented by the following formula: wherein R1 and R2, which are same or different, are hydrogen atom or methyl group, and a specific phenolic antioxidant having no acrylate group, and if necessary, further a phosphorus antioxidant, a sulfur antioxidant, a stabilizer other than antioxidant, a functionalizing agent and so on; and the polybutadiene composition is stable against heat deterioration in the absence of oxygen as well as stable against oxidative deterioration in the presence of oxygen such as in the air or the like.



---

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

# 公 告 本

申請日期	87 年 10 月 28 日
案 號	87117871
類 別	C08 L 9/00

A4  
C4

467942

(以上各欄由本局填註)

## 發 明 專 利 說 明 書

一、發明 新 型	中 文	聚丁二烯組成物
	英 文	Polybutadiene composition
二、發明 人 創 作	姓 名	(1) 木村健治
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪府茨木市大池二-二九-七
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 住友化學工業股份有限公司 住友化学工業株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國大阪府中央區北浜四丁目五番三三號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 香西昭夫

裝

訂

線



467942

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6

B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期：

案號：

☐有 ☐無主張優先權

日本

1997 年 10 月 30 日 9-298155

☒有主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

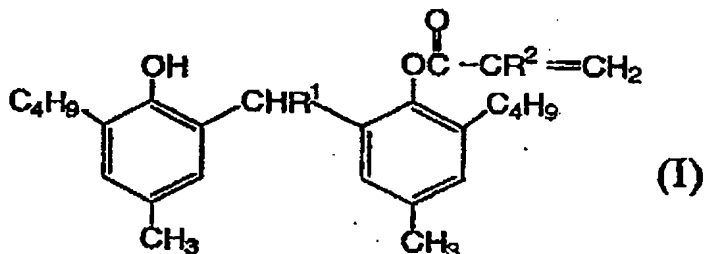
線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準 (CNS) A4規格 (210×297公釐)

## 四、中文發明摘要(發明之名稱：聚丁二烯組成物)

一種聚丁二烯組成物，其包括聚丁二烯、一種以下式表示之抗氧化劑，其具有丙烯酸酯基：

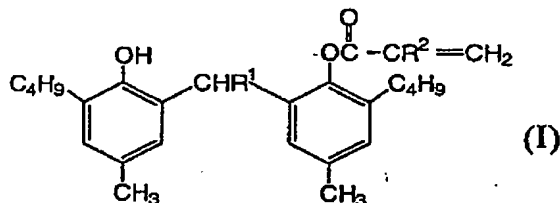


其中  $R^1$  與  $R^2$  相同或不同，其係氫原子或甲基，

以及不具丙烯酸酯基之特定苯酚抗氧化劑，若情況需要，另外包括一種磷抗氧化劑、硫抗氧化劑、抗氧化劑以外之安定劑、官能化劑等；在無氧環境下該聚丁二烯組成物具有抗熱變質安定性，在有氧環境諸如空氣等下具有抗氧化變質安定性。

## 英文發明摘要(發明之名稱：POLYBUTADIENE COMPOSITION)

A polybutadiene composition which comprises polybutadiene, a phenolic antioxidant having an acrylate group represented by the following formula:



wherein  $R^1$  and  $R^2$ , which are same or different, are hydrogen atom or methyl group, and a specific phenolic antioxidant having no acrylate group, and if necessary, further a phosphorus antioxidant, a sulfur antioxidant, a stabilizer other than antioxidant, a functionalizing agent and so on; and the polybutadiene composition is stable against heat deterioration in the absence of oxygen as well as stable against oxidative deterioration in the presence of oxygen such as in the air or the like.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明(1)

## 發明範圍

本發明有關一種聚丁二烯組成物。更特別的是，本發明有關一種聚丁二烯組成物，其包括具有丙烯酸酯基之特定苯酚抗氧化劑與不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑。

## 相關技藝描述

已知聚丁二烯會因製造步驟、處理步驟與所製造產物貯存期間之熱或氧作用而變質。為避免聚丁二烯此等熱與氧化變質，已提出摻合各種熱變質或氧化變質抑制劑之聚丁二烯組成物。例如，已提出包含丙烯酸2-第三丁基-6-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酯之聚丁二烯組成物、一種包含丙烯酸2,4-二-第三戊基-6-[1-(3,5-二-第三戊基-2-羥基苄基)乙基]苯酯之聚丁二烯組成物等。亦已知後者組成物所顯示之抑制性質優於前者(JP-A-1-168643)。

此外，已提出包含丙烯酸2,4-二-第三戊基-6-[1-(3,5-二-第三戊基-2-羥基苄基)乙基]苯酯與不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑的組成物作為具有較佳變質抑制性能組成物，其中該不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑諸如丙酸3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)正十八酯與3,9-雙(2-(3-(3-第三丁基-4-羥基-5-乙基苄基)丙噻氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四噁螺[5.5]

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

系

訂

## 五、發明說明(2)

十一烯(JP-A-4-100837)。

不過，此等聚丁二烯組成物之熱變質與氧化變質抑制性能不符合需求。因此，需要一種具有良好熱變質與氧化變質抑制性能之聚丁二烯組成物。

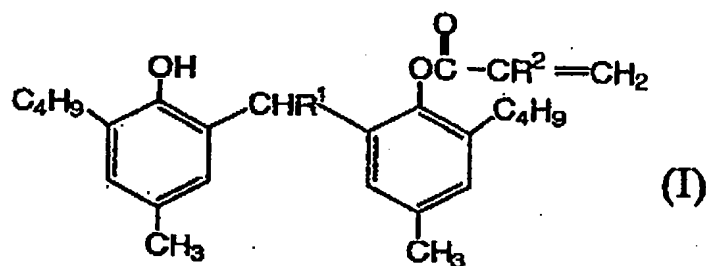
此等環境下，本發明人已進行徹底研究以研發具有良好熱變質與氧化變質抑制性能之聚丁二烯組成物。結果，本發明人發現一種聚丁二烯組成物，其包含具有丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑（其特徵係該苯酚對位具有一個甲基）與一種不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑，該聚丁二烯組成物具有前所未有的優良熱變質與氧化變質抑制性能。因此完成本發明。

## 發明總結

本發明提出一種聚丁二烯組成物，其包括

聚丁二烯；

一種下式表示之苯酚抗氧化劑，其具有丙烯酸酯基：

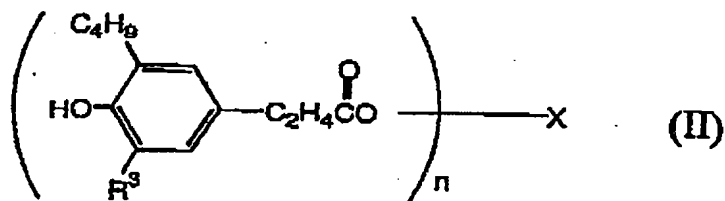


其中  $R^1$  與  $R^2$  相同或不同，其係氫原子或甲基；以及  
不具丙烯酸酯基之特定苯酚抗氧化劑，其選自下式 (I I) 表示之化合物：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

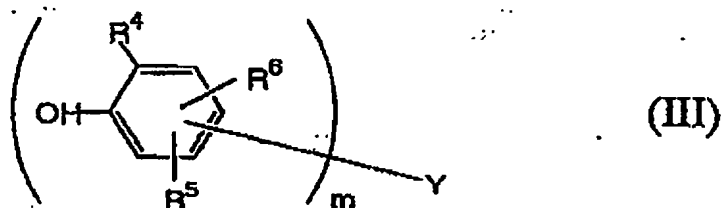
訂

## 五、發明說明(3)



其中  $\text{R}^3$  係具有 1 - 8 個碳原子之烷基， $n$  係 1 - 4 整數， $x$  係具有 1 - 18 個碳原子之  $n$  價醇殘基，其可選擇性具有雜原子及／或環基，及

以下式 (III) 表示之化合物：



其中  $\text{R}^4$  係具有 1 - 8 個碳原子之烷基， $\text{R}^5$  與  $\text{R}^6$  相同或不同，是為氫原子或具有 1 - 18 個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子， $m$  係 1 - 3 之整數， $Y$  係一個  $m$  價基團，當  $m$  為 1 時， $Y$  係氫原子或具有 1 - 18 個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子，當  $m$  為 2 時， $Y$  係硫原子、氧原子或具有 1 - 4 個碳原子之亞烷基，當  $m$  為 3 時， $y$  係 1, 3, 5 - 三甲基苯 - 2, 4, 6 - 三伸甲基；

若情況需要，另外具有磷抗氧化劑、硫抗氧化劑、抗氧化劑以外之安定劑、官能化劑等。

## 發明詳述

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(4)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

苯酚抗氧化劑上以式(I)表示之取代基 $R^1$ 與 $R^2$ 相同或不同，其為氫原子或甲基，以氫原子為佳。 $R^1$ 與 $R^2$ 均為氫原子，而且以式(I)表示苯酚抗氧化劑的苯酚環上之 $C_4H_9$ 係一個第三丁基尤佳。

以聚丁二烯為100重量份數計，式(I)表示之苯酚抗氧化劑之使用範圍約0.005至1.5重量份數。其使用範圍約0.01至0.5重量份數為佳。

式(II)中以 $R^3$ 表示之具有1-8個碳原子烷基實例包括直鏈、分枝或環烷基，諸如甲基、乙基、丙基、異丙基、丁基、第三丁基、第三戊基、第三辛基、環己基與1-甲基環己基。上述各者中，以甲基與第三丁基為佳。

以X表示具有1-18個碳原子之n價醇殘基意指去除OH所形成之醇部分。可能包含於該n價醇殘基之雜原子實例包括氧原子、氮原子與硫原子。可能包含於該n價醇殘基之環狀基團實例包括2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烯環、苯環與環己烷環。

X之代表性實例包括一價醇類，諸如甲醇、乙醇、2-乙基己醇、辛醇與十八醇之殘基，二價醇類，諸如乙二醇、三乙二醇、2,2'-硫代乙醇與3,9-雙(1,1-二甲基-2-羥基乙基)2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烯之殘基；三價醇類諸如甘油之殘基；與四價醇類諸如季戊四醇之殘基。

以式(II)表示苯酚抗氧化劑之代表性實例包括丙酸3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)正十八

## 五、發明說明(5)

酯、3,9-雙(2-(3-(3-第三丁基-4-羥基-5-乙基苯基)丙醯氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烯、三乙二醇雙(3-(3-第三丁基-5-甲基-4-羥基苯基)丙酸酯)與四伸甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸)甲烷。其中，以丙酸3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)正十八酯、3,9-雙(2-(3-(3-第三丁基-4-羥基-5-乙基苯基)丙醯氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烯與四伸甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸)甲烷為佳。

式(I I I)中以 $R^4$ 表示之烷基實例包括與上述相似之直鏈、分枝與環烷基。以甲基或第三丁基為佳。

$R^5$ 與 $R^6$ 相同或不同，各為氫原子或具有1-18個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子。作為 $R^5$ 與 $R^6$ 之烷基實例包括與上述相似之直鏈、分枝與環烷基，以及辛基硫代伸甲基、2-乙基己基硫代伸甲基與N,N'-二甲基胺基伸甲基。

Y係一個m價基團，當m為1時，Y係氫原子或具有1-18個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子；當m為2時，Y係硫原子、氧原子或具有1-4個碳原子之亞烷基；當m為3時，Y係異氰酸-N,N',N"-三伸乙基或1,3,5-三甲基苯-2,4,6-三伸甲基。具有1-18個碳原子且可以選擇性具有一個雜原子之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(6)

烷基實例包括與上述相似者。具有1-4個碳原子之亞烷基實例包括伸甲基、亞乙基、亞丙基與亞丁基。

Y係氫原子、伸甲基、亞丁基、硫原子或1,3,5-三甲基苯-2,4,6-三伸甲基為佳。

以式(I I I)表示之苯酚抗氧化劑代表性實例包括2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-乙基苯酚、2,4,6-三-第三丁基苯酚、2,6-二-第三丁基-4-羥基甲基苯酚、2,2'-伸甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-伸甲基雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-伸甲基雙(6-環己基-4-甲基苯酚)、2,2'-伸甲基雙(4,6-二-第三丁基苯酚)、4,4'-伸甲基雙(2,6-二-第三丁基苯酚)、4,4'-伸丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,4-雙((辛基硫代)甲基)-鄰甲酚、2,2'-伸甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)與1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)苯。其中,以2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,2'-伸甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-伸丁基雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)與2,4-雙((辛基硫代)甲基)-鄰甲酚為佳。

以聚丁二烯為100重量份數計,此等苯酚抗氧化劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂



## 五、發明說明(7)

之使用範圍係約 0.01 至 1.5 重量份數。使用約 0.05 至 0.5 重量份數為佳。

除此之外，若情況需要本發明聚丁二烯組成物另外可包括一種磷抗氧化劑、硫抗氧化劑等。

通常使用分子量為 400 以上之亞磷酸酯類或膦酸酯類等作為該磷抗氧化劑。

該亞磷酸酯類之代表性實例包括但不特別受限於亞磷酸三(壬基苯基)酯、亞磷酸三(2,4-二-第三丁基苯基)酯、亞磷酸三(混合一壬基苯基/二壬基苯基)酯、二亞磷酸雙(2,4,6-三-第三丁基苯基)季戊四醇酯、二亞磷酸雙(2,4-二-第三丁基苯基)季戊四醇酯、2,4,6-三-第三丁基苯基 2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇亞磷酸酯、亞磷酸雙(2,4-二-第三丁基-6-甲基苯基)乙酯、二亞磷酸二硬脂鹽季戊四醇酯、亞磷酸 2,2'-伸乙基雙(4,6-二-第三丁基苯基)辛酯、2,4,8,10-四-第三丁基-6-[3-(3-甲基-4-羥基-5-第三丁基苯基)-丙氧基]-二苯並[d,f][1,3,2]二噁 phosphopin 與 2,4,8,10-四-第三丁基-6-[2-[3-(3,5-二第三丁基-4-羥基苯基)丙醚氧基]-乙氧基]-二苯並[d,f][1,3,2]二噁 phosphopin。

該膦酸酯類之代表性實例包括但不特別受限於二膦酸酯四(2,4-二-第三丁基苯基)-4,4'聯苯酯。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

製

訂

## 五、發明說明(8)

通常使用具有硫代丙酸酯基之抗氧化劑作為該硫抗氧化劑。其實例包括但不特別受限於3, 3'-硫代二丙酸二月桂酯、3, 3'-硫代二丙酸二(十三基)酯、3, 3'-硫代二丙酸二肉豆蔻酯、3, 3'-硫代二丙酸二硬脂醯酯、3, 3'-硫代二丙酸月桂基硬脂醯酯與(3-月桂基硫代丙酸)季戊四基酯。

使用該磷抗氧化劑及/或硫抗氧化劑時，以聚丁二烯為100重量份數計，其用量在約0.01至1重量份數範圍內。

此外，只要對於本發明目的沒有負面影響，若情況需要本發明可使用一種抗氧化劑以外之安定劑、官能化劑等。該安定劑與官能化劑包括但不特別受限於光安定劑、重金屬鈍化劑、防火劑、抗靜電劑、潤滑劑、核晶劑、澄清劑、顏料、著色劑、無機填料、碳黑、抗發泡劑與改良劑。

該光安定劑實例包括低分子量類、高分子量類、寡聚類等等受阻六氫吡啶光安定劑；紫外線吸收劑，諸如苯並三唑、二苯甲酮、苯酸酯、環丙烯酸酯或三吡與急速冷卻劑。

本發明聚丁二烯組成物通常使用之聚丁二烯實例包括高一順式聚丁二烯，其包含90%或以上使用賽格勒觸媒製得之順式1, 4-鍵，與低一順式聚丁二烯，其包含約35%使用鋰觸媒得之順式1, 4-鍵。包含於本發明聚丁二烯組成物中之聚丁二烯可為添加自石油衍生高芳族油

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(9)

、環烷油等所製得之補充油聚丁二烯。

以使用於烴溶劑中之鈦、鈷、鎳或其他賽格勒觸媒、鋰觸媒等進行丁二烯單體溶液聚合作用製得之產物作為本發明聚丁二烯組成物所使用之聚丁二烯為佳。

本發明組成物係摻合聚丁二烯與式(I)所表示苯酚抗氧化劑與一種不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑製得，若情況需要，另外摻合一種磷抗氧化劑、硫抗氧化劑、抗氧化劑以外之安定劑、官能化劑等。

只要可以均勻摻合聚丁二烯與其他組份，摻合此等物質之方法並無特殊限制。該方法實例包括於包含聚丁二烯之活性聚合物溶液中添加反應中止劑所製備之溶液中添加該組份的方法；利用捏合機（諸如班伯利混合機）與滾筒摻合組份與已去除溶劑聚丁二烯之方法，及於擠壓期間摻合組份之方法。只要該反應中止劑具有極性基團，諸如羥基、胺基、羧基、酸酐基、醯基鹵基、環氧基等，該反應中止劑並無特殊限制。使用水、具有約1至8個碳原子之烷基羧酸為佳。

本發明組合物可包括其他聚合物。其他聚合物實例包括下列各者：

- (1) 聚乙烯，例如高密度聚乙烯(HD-PE)、低密度聚乙烯(LD-PE)與直鏈低密度聚乙烯(LLDPE)
- (2) 聚丙烯
- (3)  $\alpha$ -烯烴聚合物

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 (10)

(4) EEA (乙烯 / 丙烯酸乙酯共聚合物) 樹脂

(5) EVA (乙烯 / 醋酸乙烯酯共聚合物) 樹脂

(6) 聚苯乙烯類，例如聚苯乙烯、聚(對甲基苯乙烯)與聚( $\alpha$ -甲基苯乙烯)

(7) AS (丙烯腈 / 苯乙烯共聚合物) 樹脂

(8) ABS (丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯共聚合物) 樹脂

(9) AAS (特定丙烯酸橡膠 / 丙烯腈 / 苯乙烯共聚合物) 樹脂

(10) ACS (丙烯 / 氯化聚乙烯 / 苯乙烯共聚合物) 樹脂

(11) 聚氯化乙烯、聚氯化亞乙烯

(12) 甲基丙烯酸樹脂

(13) 乙烯 / 乙烯基醇共聚合物樹脂

(14) 氟樹脂

(15) 聚縮醛

(16) 接枝聚苯醚樹脂與聚苯硫醚樹脂

(17) 聚胺甲酸乙酯

(18) 聚醯胺

(19) 聚對苯二甲酸伸乙酯與聚對苯二甲酸伸丁酯

(20) 聚碳酸酯

(21) 聚丙烯酸酯

(22) 聚砒、聚醚醚酮、聚醚砒

(23) 芳族聚酯樹脂等

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(11)

- (24) 環氧樹脂
- (25) 苯二甲酸二烯丙基酯預聚合物
- (26) 聚矽氧樹脂
- (27) 不飽和聚酯樹脂
- (28) 經丙烯酸改良苯並胍胺樹脂
- (29) 苯並胍胺／三聚氰胺樹脂
- (30) 尿樹脂
- (31) 苯乙烯／丁二烯共聚合物
- (32) 丁二烯／丙烯腈共聚合物
- (33) 聚矽氧橡膠
- (34) 表氯醇橡膠
- (35) 丙烯酸橡膠，與
- (36) 天然橡膠。

此等物質與本發明組成物混合之方法實例包括使用滾筒、班伯利混合機與單或雙螺旋擠壓器。

本發明聚丁二烯組成物在無氧環境下具有抗熱變質安定性，在有氧環境諸如空氣等下具有抗氧化變質安定性。

## 實施例

以實施例詳述本發明，但是其對本發明範圍不造成任何限制。

## &lt; 摻合作用 &gt;

使用一個班伯利混合機（設定溫度：110℃；轉速

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(12)

：每分鐘50轉；捏和期間：3分鐘；氮氣流速1升/分鐘）捏和摻合以賽格勒觸媒製得之含95%順式-1,4鍵之高順式不安定聚丁二烯與表1與2所示之安定劑（表中，以重量份數表示之值係以聚丁二烯為100重量份數計）。經由滾筒擠壓該經捏和橡膠，製得厚度約2毫米的板。

## &lt; 經摻合組份 &gt;

PA-1：丙烯酸2-第三丁基-4-甲基-6-(3-第三丁基-2-羥基-5-甲基苄基)-4-甲基苯酯

PA-2：丙烯酸2,4-二-第三戊基-6-(1-(3,5-二-第三戊基-2-羥基苄基)乙基)苯酯

AO-1：3,9-雙(2-(3-(3-第三丁基-4-羥基-5-甲基苄基)丙醯氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烯

AO-2：3-(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙酸正十八酯

AO-3：2,2-仲甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)

AO-4：4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)

AO-5：四(仲甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基)丙酸)甲烷

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明 ( 13 )

A O - 6 : 2 , 6 - 二 - 第三丁基 - 4 - 甲基苯酚

A O - 7 : 2 , 4 - 雙 ( ( 辛基硫代 ) 甲基 ) - 鄰甲  
酚

P - 1 : 亞磷酸三 ( 壬基苯基 ) 酯

S - 1 : 3 , 3' - 硫代二亞磷酸二月桂酯

## &lt; 試驗方法 &gt;

## 熱處理安定性

於一個班伯利混合機 ( 氮流速 1 升 / 分鐘 ; 試驗溫度 : 150 °C ; 轉速 : 以每分鐘 10 轉預熱 3 分鐘後為每分鐘 50 轉 ) 裝入 30 克與安定劑摻合之樣本。以摻合作用時伴隨膠凝作用之轉距表現評估熱處理安定性。於轉距尖峰 ( 膠凝時間 , 以分鐘計 ) 前之時間評估該結果 , 示於表 1 與 2。膠凝時間愈長 , 膠凝抑制效果愈佳。

## 抗氧化性

一個與安定劑摻合之樣本於齒輪爐 ( 100 °C ) 中保熱一段預定時間後 , 將該樣本溶解於甲苯 ( 於室溫下攪拌 4 小時 )。經由一個 50 篩目金屬網過濾該甲苯溶液。測量於 60 °C 乾燥 12 小時濾餅之重量 , 計算甲苯 - 不溶解物質比率 ( 膠凝產物比率 )。以時間 ( 小時 ) 評估膠凝產物比率 ( 膠凝速度 ) 變成 10 % 為止之結果 , 結果示於表 1 與 2。不溶於甲苯物質係聚丁二烯之變質產物 ( 膠凝產物 ) , 結果表示直到膠凝速度變成 10 % 的時間愈長 , 抗

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

## 五、發明說明(14)

氧化性—即氧化抑制效果愈佳。

表 1

安定劑	實施例				對照實例
	1	2	3	4	1
PA-1	0.2	0.2	0.2	0.2	-
PA-2	-	-	-	-	0.2
AO-1	-	-	-	0.1	0.1
AO-2	0.1	0.1	0.1	-	-
P-1	-	0.1	-	-	-
S-1	-	-	0.2	0.2	0.2
熱處理安定性(分鐘)	57	78	87	66	66
抗氧化性(小時)	22	25	27	26	19

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

表 2 - 1

安定劑	實施例				
	5	6	7	8	9
PA-1	0.03	0.5	0.03	0.03	0.03
AO-2	0.12	0.5	-	-	-
AO-3	-	-	0.12	-	-
AO-4	-	-	-	0.12	-
AO-5	-	-	-	-	0.12
熱處理安定性(分鐘)	45	>120	63	42	57
抗氧化性(小時)	20	>48	>48	20	25



## 五、發明說明 ( 15 )

表 2 - 2

安 定 劑	實 施 例		對 照 實 例
	10	11	2
PA-1	0.03	0.03	-
PA-2	-	-	0.03
AO-2	-	-	0.12
AO-6	0.12	-	-
AO-7	-	0.12	-
熱處理安定性(分鐘)	60	63	42
抗氧化性(小時)	14	>48	9

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

# 公告本

## 六、申請專利範圍

附件一：第 8 7 1 1 7 8 7 1 號專利申請案

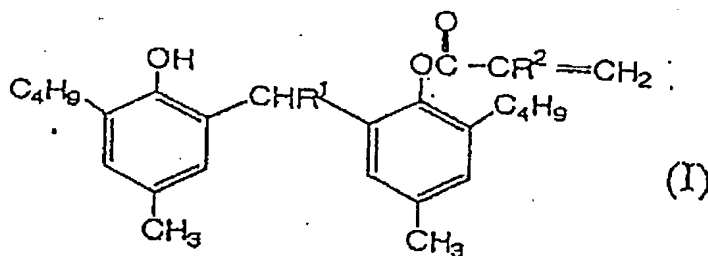
中文申請專利範圍修正本

民國 9 0 年 8 月修正

1. 一種聚丁二烯組成物，其包含

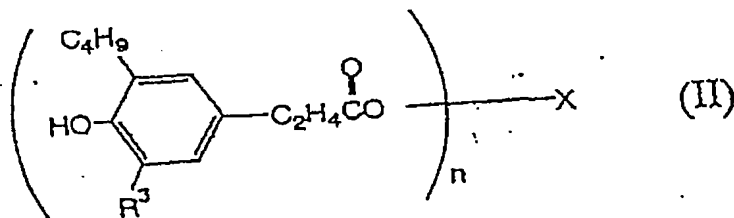
(A) 聚丁二烯；

(B) 0.005 至 1.5 重量份（以 100 重量份聚丁二烯為基準）之一種下式表示之苯酚抗氧化劑，其具有丙烯酸酯基：



其中  $R^1$  與  $R^2$  相同或不同，其係氫原子或甲基；以及

(C) 0.01 至 1.5 重量份（以 100 重量份聚丁二烯為基準）之不具丙烯酸酯基之特定苯酚抗氧化劑，其選自下式 (II) 表示之化合物及下式 (III) 表示之化合物：



其中  $R^3$  係具有 1 - 8 個碳原子之烷基， $n$  係 1 - 4 整數， $x$  係具有 1 - 18 個碳原子之  $n$  價醇殘基，其可選擇

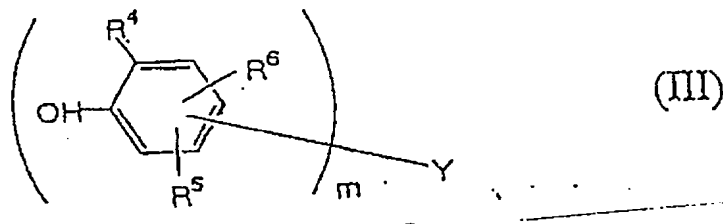
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

## 六、申請專利範圍

性具有雜原子及／或環基，



其中  $R^4$  係具有 1 - 8 個碳原子之烷基， $R^5$  與  $R^6$  相同或不同，是為氫原子或具有 1 - 18 個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子， $m$  係 1 - 3 之整數， $Y$  係一個  $m$  價基團，當  $m$  為 1 時， $Y$  係氫原子或具有 1 - 18 個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子，當  $m$  為 2 時， $Y$  係硫原子、氧原子或具有 1 - 4 個碳原子之亞烷基，當  $m$  為 3 時， $y$  係 1, 3, 5 - 三甲基苯 - 2, 4, 6 - 三伸甲基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之聚丁二烯組成物，其中式 (I I) 中之  $X$  為十八醇、3, 9 - 雙 (1, 1 - 二甲基 - 2 - 羥基乙基) - 2, 4, 8, 10 - 四噁螺 [5.5] 十一烷、或季戊四醇之殘基。

3. 如申請專利範圍第 1 項之聚丁二烯組成物，其中該凝具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑的分子量為 220 或以上。

4. 如申請專利範圍第 1 項之聚丁二烯組成物，其中該不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑係選自下列各者：丙酸 3 - (3, 5 - 二 - 第三丁基 - 4 - 羥基苯基) 正十八酯、3, 9 - 雙 (2 - (3 - (3 - 第三丁基 - 4 - 羥基 -

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

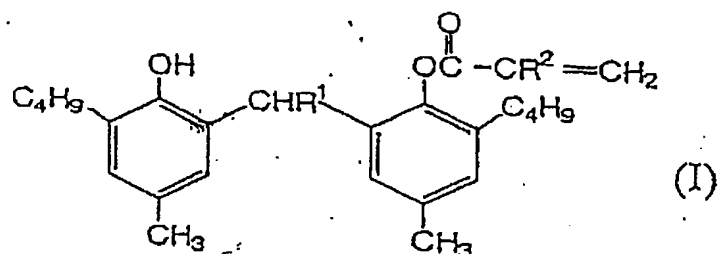
訂

## 六、申請專利範圍

5-甲基苯基)丙醯氧基)-1,1-二甲基乙基)-2,4,8,10-四噁螺[5.5]十一烯、四(伸甲基(3,5-二-第三丁基-4-羥基苯基)丙酸)甲烷、2,6-二-第三丁基-4-甲基苯酚、2,2'-伸甲基雙(4-甲基-6-第三丁基苯酚)、2,2'-伸甲基雙(4-乙基-6-第三丁基苯酚)、4,4'-硫代雙(3-甲基-6-第三丁基苯酚)與2,4-雙((辛基硫代)甲基)-鄰甲酚。

5. 如申請專利範圍第1項之聚丁二烯組成物，其中以式(I)表示之苯酚抗氧化劑用量範圍自0.005至1.5重量份數，不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑用量範圍自0.01至1.5重量份數，其係以聚丁二烯為100重量份數計。

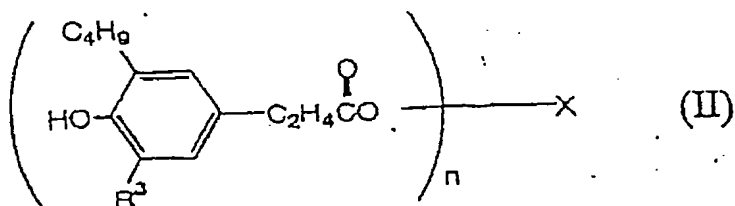
6. 一種安定聚丁二烯之方法，其包含摻合(B)以下式表示且具有丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑：



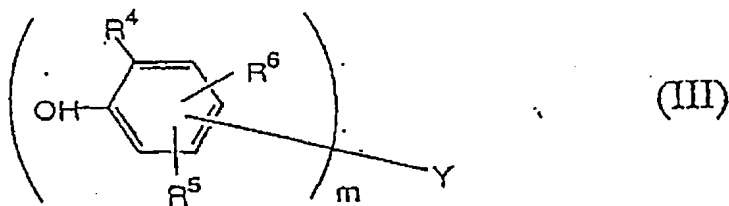
其中  $R^1$  與  $R^2$  相同或不同，其係氫原子或甲基；以及

(C) 不具丙烯酸酯基之特定苯酚抗氧化劑，其選自下式(II)表示之化合物及下式(III)表示之化合物：

## 六、申請專利範圍



其中  $R^3$  係具有 1 - 8 個碳原子之烷基， $n$  係 1 - 4 整數， $x$  係具有 1 - 18 個碳原子之  $n$  價醇殘基，其可選擇性具有雜原子及 / 或環基，



其中  $R^4$  係具有 1 - 8 個碳原子之烷基， $R^5$  與  $R^6$  相同或不同，是為氫原子或具有 1 - 18 個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子， $m$  係 1 - 3 之整數， $Y$  係一個  $m$  價基團，當  $m$  為 1 時， $Y$  係氫原子或具有 1 - 18 個碳原子之烷基，其可選擇性具有一個雜原子，當  $m$  為 2 時， $Y$  係硫原子、氧原子或具有 1 - 4 個碳原子之亞烷基，當  $m$  為 3 時， $y$  係 1, 3, 5 - 三甲基苯 - 2, 4, 6 - 三伸甲基。

7. 如申請專利範圍第 6 項安定聚丁二烯之方法，其中該不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑的分子量為 220 以上。

8. 如申請專利範圍第 6 項安定聚丁二烯之方法，其中不具丙烯酸酯基之苯酚係至少一種選自包括丙酸 3 - (

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

3, 5 - 二 - 第三丁基 - 4 - 羥基苯基) 正十八酯、3, 9 - 雙 (2 - (3 - (3 - 第三丁基 - 4 - 羥基 - 5 - 甲基苯基) 丙醯氧基) - 1, 1 - 二甲基乙基) - 2, 4, 8, 10 - 四噤螺 [5. 5] 十一烯、四 (伸甲基 (3, 5 - 二 - 第三丁基 - 4 - 羥基苯基) 丙酸) 甲烷、2, 6 - 二 - 第三丁基 - 4 - 甲基苯酚、2, 2' - 伸甲基雙 (4 - 甲基 - 6 - 第三丁基苯酚)、2, 2' - 伸甲基雙 (4 - 乙基 - 6 - 第三丁基苯酚)、4, 4' - 硫代雙 (3 - 甲基 - 6 - 第三丁基苯酚) 與 2, 4 - 雙 ((辛基硫代) 甲基) - 鄰甲酚之化合物。

9. 如申請專利範圍第 6 項安定聚丁二烯之方法，其中以式 (I) 表示之苯酚抗氧化劑用量範圍自 0.005 至 1.5 重量份數，不具丙烯酸酯基之苯酚抗氧化劑用量範圍自 0.01 至 1.5 重量份數，其係以聚丁二烯為 100 重量份數計。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

公告本  
六、申請專利範圍

附件一：第 8 7 1 1 7 8 7 1 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

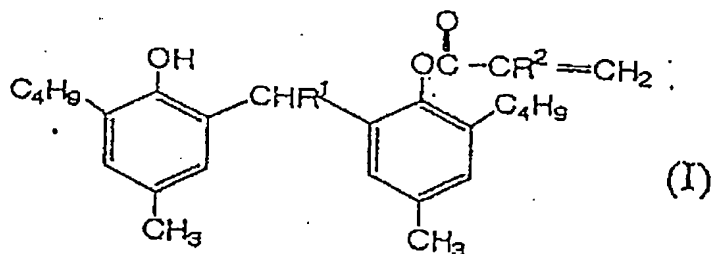
民國 9 0 年 8 月修正

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

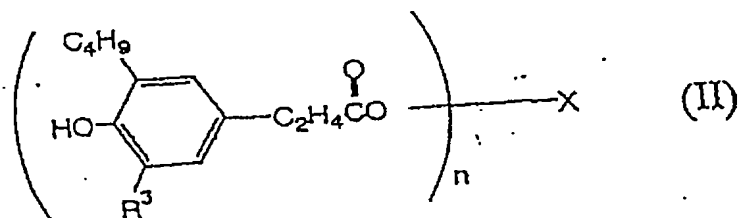
1. 一種聚丁二烯組成物，其包含

(A) 聚丁二烯；

(B) 0.005 至 1.5 重量份 (以 100 重量份聚丁二烯為基準) 之一種下式表示之苯酚抗氧化劑，其具有丙烯酸酯基：

其中  $R^1$  與  $R^2$  相同或不同，其係氫原子或甲基；以及

(C) 0.01 至 1.5 重量份 (以 100 重量份聚丁二烯為基準) 之不具丙烯酸酯基之特定苯酚抗氧化劑，其選自下式 (II) 表示之化合物及下式 (III) 表示之化合物：



其中  $R^3$  係具有 1 - 8 個碳原子之烷基， $n$  係 1 - 4 整數， $x$  係具有 1 - 18 個碳原子之  $n$  價醇殘基，其可選擇